

S. Gutt] // International coal preparation congress: conference proceedings. – 2010. – Published by Society for Mining, Metallurgy & Exploration. – P. 146 – 151. **5. Boruk S.** Highly concentrated water–coal suspensions: preparation from the coal concentration slurries, rheological and energetic characteristics / *S. Boruk, I. Winkler* // Polish journal of applied chemistry. – 2008. – Vol. LII, № 3 – 4. – P. 149 – 155. **6. Борук С.Д.** Вплив складу дисперсійного середовища на фізико–хімічні характеристики водо вугільного палива на умови його транспортування / *С.Д. Борук, І.А. Вінклер* // Промислова гідраліка і пневматика. – 2009. – № 3 (25). – С. 15 – 18. **7. Щукин Е.Д.** Влияние жидкой среды на прочность и диспергируемость угля / *Е.Д. Щукин, С.И. Конторович, А.И. Бессонов, та інші* // Коллоид. журн. – 1987. – № 4 – С. 728 – 737. **8. Филипенко Т.А.** О влиянии добавок разжижителей и гранулометрического состава водоугольных суспензий на их реологические свойства / *Т.А. Филипенко, В.Л. Басенкова, И.В. Ильинская* // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 104 – 109.

Поступила в редколлегию 14.07.10.

УДК 546.650 : 544.142.3 : 546.175

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук, доц.;

О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц.;

І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук, доц.;

Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук, доц.; ПНТУ, м. Полтава

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ НА ПІДГОТОВЧИХ СТАДІЯХ ПРИ СИНТЕЗІ ОКСИДНИХ РЗЕ-ВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Комплексом фізико–хімічних методів вивчені природа й закономірності температурних перетворень (25 – 1000 °С) структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА групи періодичної системи. Виявлено ряд особливостей у їх сукупній поведінці.

By complex of physical-chemical methods the nature and regularity of temperature changes (25 – 1000 °C) of structural components in systems nitrate of rare earth elements (REE) and elements of IA group in periodic system were investigated. A number of peculiarities in their mutual behaviour was found.

Виявлення у оксидних РЗЕ-вмісних сполуках зі структурою граната, перовскіта наборів унікальних властивостей – орієнтаційних фазових переходів, доменної структури, оптичної активності, величезної магнітної анізотропії і магнітострикції, вдале поєднання оптичних, теплофізичних і механічних

властивостей, інших відкриває широкі перспективи їх використання. Вони мають дуже складну структуру і у технологічному відношенні представляють собою складні об'єкти, що нині інтенсивно досліджуються.

На сьогодні сформульовані загальні принципи відносно розподілу катіонів по кристалографічним місцям їх структури та виявлені великі можливості ізоморфних заміщень.

З'ясовуються способи керування параметрами спеціальних матеріалів за рахунок вибору складу, умов синтезу і наступної обробки.

Широта функціональних завдань, принципів і способів їх вирішення, відсутність матеріалів, що повністю задовольняють усьому комплексу технічних і технологічним вимог, сумісності зумовлюють відсутність універсальних методів їх розв'язку.

Одержання сучасних нанорозмірної / наноструктурної кераміки, матеріалів високої міцності передбачають використання нанодисперсних порошків, а це у свою чергу підвищує інтерес до низькотемпературних методів їх одержання хімічними методами з використанням солеподібних іонних і молекулярних координаційних прекурсорів.

Пошук нових технологічних схем одержання сучасних спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів з використанням ряду різноманітних методик й комплексних технологій передбачає знання взаємної поведінки структурних компонентів в широких температурних інтервалах і повних концентраційних співвідношеннях, використання вихідних речовин високої чистоти і застосування досконалих способів їх змішування.

Одними із найбільш перспективних серед них є хімічні бездифузійні методи синтезу, які мають ряд переваг у порівнянні із традиційною керамічною технологією синтезу.

В них змішування вихідних реагентів (розчинних солей відповідних металів чи їх кристалогідратних форм), взятих у необхідних пропорціях, відбувається при сумісному виділенні продукту із рідкої фази (методи термічного розкладання солей, (можливе використання плавлення у кристалізаційній воді), послідовного чи сумісного осадження компонентів у вигляді гідроксидів чи інших нерозчинних сполук із рідких розчинів; при розпиленні; використанні координаційних сполук у якості прекурсорів).

Таке молекулярне перемішування збільшує активність маси, знижує вимоги до їх якості подрібнення і гомогенізації, покращує технологічні характеристики, приводить до покращення наступного спікання і стабілізації влас-

тивостей продукту синтезу.

Процес одержання цільового продукту проходить через ряд стадій і супроводжується утворенням цілого ряду проміжних фаз.

Знання про їх склад, умови утворення й існування, властивості, особливості і закономірності перетворення дають можливість керувати вказаними процесами і проводити його направлений синтез.

Дане повідомлення є узагальненням нових відомостей про сукупну поведінку структурних елементів у багатокомпонентних нітратних РЗЕ-вмісних системах; періодичність, особливості і відмінності у властивостях їх сполук, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах одержання матеріалів з особливими фізичними властивостями на їх основі.

У роботі для оцінки можливості керування вказаними процесами і одержання матеріалів із заданими властивостями у якості модельних вивчені системи $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{MeNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} - \text{Y, La} - \text{Lu}$; $\text{Me} - \text{Li} - \text{Cs}$ – компоненти системи, які задають технічні характеристики продукту синтезу або використовуються у якості добавок мінералізаторів чи модифікуючих фізичні властивості.

Дослідження гетерогенних рівноваг, процесів взаємодії компонентів у рідкій фазі при 25 – 100 °С проведені комплексом фізико-хімічних методів.

Встановлені кількості, склад, температурні і концентраційні межі кристалізації фаз, що утворюються, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності систем.

У системах виявлені відмінності у комплексоутворюючій здібності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ в середині першої підгрупи.

Системи характеризуються утворенням цілого класу аніонних координаційних сполук. Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються комплексні нітрати, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності.

Встановлені можливі види сполук.

Всі вони синтезовані у монокристалічному вигляді.

Проведено системне вивчення їх будови, форми поліедрів, типів координації ліганд, можливі способи просторового упакування, ряду їх властивостей. Визначені межі їх ізостехіометричності та ізоструктурності по рядах $\text{Y, La} - \text{Lu}$, $\text{Li} - \text{Cs}$.

Виявлено, що координаційні нітрати рідкісноземельних і лужних елеме-

нтів, що кристалізуються із водних розчинів, розплавів, налічують понад 60 представників і утворюють, як доказано рентгеноструктурним аналізом, 13 груп ізотипних за будовою сполук.

За допомогою дериватографу і розробленого пристрою для ДТА із застосуванням РФА й елементного аналізу до 1000 °С прослідковані теплові перетворення кожного з них.

Значення температур виявлених ефектів, їх характер, природа систематизовані і зведені в таблиці.

Таблиця

Температури перетворення представників ізоструктурних груп координаційних нітратів РЗЕ, Y

Сполуки	Представники	Дегідратація	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]3\text{H}_2\text{O}$	La – Nd*	65, 183, 216	183	–	274
$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$	La – Nd*	81, 148, 236	–	271	328
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	La – Nd*	95, 111	95	219	314
$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\text{H}_2\text{O}$	La – Sm*	126	–	–	347
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	Y, Gd – Lu**	138, 172	138	–	–
$\text{Rb}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	Y, Gd – Lu***	77, 190, 256	77	–	–
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	Y, Gd – Lu***	93, 170, 240	93	–	–

* – дані для представників церієвої підгрупи – (координаційні сполуки Nd);

, * – дані для представників ітрієвої підгрупи – (відповідно координаційні сполуки Gd, Yb)

Одержані дані дозволяють проводити ідентифікацію фаз.

Встановлено ряд особливостей та закономірностей. Робиться їх обґрунтування з позицій конкуруючих процесів.

Виходячи із особливостей технологічних процесів одержання оксидних матеріалів, становлять інтерес області концентраційних співвідношень компонентів, яким відповідають на фазових діаграмах поля кристалізації вихід-

них нітратів РЗЕ, координаційних сполук, їх сумішей.

Одержані політермічні діаграми розчинності систем в температурному діапазоні існування розчинів наочно ілюструють складність характеру взаємодії між структурними компонентами у досліджених об'єктах, стадійність перетворень та вказують на достатню чутливість й ефективність застосованого комплексу експериментальних методів для вирішення таких завдань.

Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома-комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, концентрації і характеру теплового руху структурних елементів.

На процеси комплексоутворення виявлено значний вплив температурного фактора, необхідність певної енергії активації для таких перетворень, їх стадійність.

Встановлені закономірності і особливості у сукупній поведінці структурних елементів у вивчених системах вказують, що протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором суттєво впливаючим на зміну активності структурних форм Ln.

Результати температурних досліджень нових твердих фаз, виявлених у системах (таблиця), свідчать про різний характер процесів перетворення сполук РЗЕ церієвої і ітрієвої підгруп, низько- і високотемпературних форм сполук „легких лантаноїдів”.

Термограми сполук елементів першої підгрупи характеризуються утворенням безводних нітратів.

Із сполук з однойменним зовнішньосферним катіоном більш термостійкі нітрати з більшим вмістом лантаноїду.

Встановлений факт наявності поліморфізму у кристалах сполук складу $\text{Me}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ (Me – Na, K; Ln – La – Sm).

Явище можна пояснити тим, що у кристалах виникає розупорядкування, зумовлене доступністю реалізації декількох відмінних орієнтацій іонів NO_3^- .

Цей вид розупорядкування можливий в силу симетричності як самого плоского NO_3^- -ліганду, способу координації їх центральним атомом Ln^{3+} -комплексоутворювача, так і способу упаковки комплексів у просторову будову.

Розгляд поліморфного перетворення в інших ізостехіометричних сполуках NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ обмежується природою Ln^{3+} , різною роллю H_2O у коор-

динаційному насиченні іону-комплекс-утворювача, а також температурним інтервалом, в межах якого спостерігається температурна нестійкість сполук.

Встановлено, що всі вказані нітрати мають одну розупорядковану фазу, але жодна пара з них не виявляє повністю аналогічну фазову поведінку, що відображає їх чутливість до розміру зовнішньосферного катіону.

Температурні властивості сполук ітрієвої підгрупи характеризуються відсутністю стійких безводних форм нітратів, низькими значеннями температур плавлення, дегідратацією із розплавленого стану.

Склад продуктів термічного перетворення (порядку 980 °C) залежить від складу вихідних нітратів, ступеню летючості оксидів відповідних лужних металів. У продуктах термолізу сполук літію, натрію, калію, крім оксидів Me_2O , містяться також їх диоксолантанойдати MeLnO_2 . У продуктах розкладання сполук рубідія, цезія виявлені тільки Ln_2O_3 .

Висновки

Комплексом фізико-хімічних методів вивчені природа й закономірності температурних перетворень (25 – 1000 °C) структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА групи періодичної системи.

У гетерогенних водно-сольових системах із збільшенням енергії активації нагріванням посилюється комплексоутворююча здатність Ln.

Конкуруючі процеси заміщення молекул H_2O на NO_3^- -групи в оточенні Ln^{3+} створюють умови до утворення відповідних високосиметричних комплексів.

Різні способи їх просторового упакування з іншими структурними елементами у процесі кристалізації призводять до виділення із рідкої фази аніонних координаційних сполук певного складу й структури.

У системах простежуються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед „легких” лантанойдів.

Вивчені термічні перетворення виявлених координаційних нітратів РЗЕ та їх вихідних складових.

Комплексний аналіз продуктів нагрівання дозволив систематизувати закономірності зміни їх властивостей при ізовалентних заміщеннях по рядах Y, La – Lu; Li – Cs; на границях ізоструктурності.

Одержані дані служать науковою базою для з'ясування природи послідовних температурних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних системах у різ-

них агрегатних станах у ході термообробки й одержання цільового продукту при синтезі функціональних матеріалів з особливими властивостями й спеціального призначення на їх основі.

Надійшла у редколегію 14.06.10

УДК 621.928.9

В.А. БАТЛУК, докт. техн. наук, проф., НУ «Львівська політехніка»,
Н.М. ПАРАНЯК, пошукач, НУ «Львівська політехніка», м. Львів
М.М. БАСОВ, пошукач, ДУ безпеки життєдіяльності, м. Львів

ДЕЯКІ ПИТАННЯ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ПИЛУ ПРИ РОЗМЕЛЕННІ, РОЗДІЛЕННІ ТА ЗМІШУВАННІ МАТЕРІАЛІВ

В статті наводиться аналіз існуючих апаратів пилоочищення з точки зору енергоємності. Доведена необхідність використання нових принципів конструювання таких апаратів, що і було використано автором. Запропоновано принципово нові типи апаратів двоступеневої очистки, які дозволяють підвищити ефективність вловлення пилу і зменшити енергоємність.

In the article is brought the analysis over of existent vehicles of clean dust from the point of view energy. Led to necessity of the use of new principles of constructing of such vehicles, that it was used by an author. New types of vehicles of the two level cleaning, which allow to promote efficiency of catching of dust and decrease energy, are offered of principle.

Постановка проблеми.

Щорічно, внаслідок господарської діяльності людства, утворюються десятки мільйонів тон промислових відходів у вигляді токсичних газів, які викидаються в атмосферу, і твердих техногенних продуктів, що забруднюють повітряне середовище. Це призводить до глибоких негативних тенденцій в екологічній ситуації і складає фундаментальну проблему сучасності, на рішення якої направлені, зусилля всіх розвинених країн світу.

Аналіз останніх досліджень.

Сьогодні в Україні при зменшенні загального техногенного навантаження на оточуюче середовище сумарні надходження забруднюючих речовин